

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-072042

(43)Date of publication of application : 16.06.1981

(51)Int.Cl.

C08L 53/00
// (C08L 53/00
C08L 23/06)

(21)Application number : 54-149349

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.11.1979

(72)Inventor : HAO HIDEYUKI
TANAKA SHIGEO
TANAKA KAZUO

(54) POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polyolefin resin compsn. which exhibits excellent resistance to whitening by impact and has good gloss and transparency as well as excellent impact resistance and stiffness, consisting of a specified ethylene-propylene block copolymer and an ethylene polymer.

CONSTITUTION: An ethylene-propylene block copolymer (A) consisting of the first segment composed of a propylene-ethylene copolymer having an ethylene content of 0.5W2.5wt% and the second segment composed of a propylene-ethylene copolymer having an ethylene content of 13W35wt% (or 65W90wt%) (the ratio of the second segment is 10W25wt%), is mixed with an ethylene (co)polymer having a density of 0.91W0.93/cm³ and a melt flow index of 0.5W50g/10min at 190° C in such a proportion as to give a weight ratio of the component (B) to the second segment of the component (A) of 0.7W2.2.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—72042

⑪ Int. Cl.³
C 08 L 53/00
// (C 08 L 53/00
23/06)

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J

6779—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)6月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ポリオレフィン樹脂組成物

⑮ 特 願 昭54—149349

⑯ 出 願 昭54(1979)11月16日

⑰ 発 明 者 羽尾秀之

伊丹市梅ノ木5丁目1番31号

⑱ 発 明 者 田中繁夫

市原市有秋台西1丁目9番地

⑲ 発 明 者 田中和夫

市原市有秋台西1丁目9番地

⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィン樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

プロピレンとエチレンの共重合体であり、エチレンの含有量が0.5～2.5重量%である第1セグメントと、プロピレンとエチレンの共重合体であり、エチレンの含有量が1.5～3.5重量%又は6.5～9.0重量%である第2セグメントからなるか、あるいはこれらのセグメントの複数回のくりかえしよりなる、第2セグメントの割合が1.0～2.5重量%であるエチレン・プロピレンブロック共重合体(A)と、密度が0.91～0.93 g/cm³、19.0℃での融解流れ指数が0.5～5.0 g/10 minであるエチレン重合体、又は、エチレンと炭素数8以上のα-オレフィンとの共重合体(B)からなり、Bの重量/Aの第2セグメントの重量をBとした時

$$0.70 \leq B \leq 2.2$$

である耐衝撃白化性、光沢、透明性、耐衝撃性および剛性が優れたポリオレフィン樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐衝撃白化性、光沢および透明性に優れ、しかも高い耐衝撃性と剛性を併せ有するポリオレフィン樹脂組成物に関する。

ポリプロピレンは優れた機械的物性を有しているため広い産業分野に使用されている。特にエチレン・プロピレンブロック共重合体は高い耐衝撃性と剛性を併せ有することから射出成形品等の用途に広く用いられている。しかし乍ら、エチレン・プロピレンブロック共重合体は一般に成形品の光沢、透明性が悪く、しかも、衝撃を与えた時、もしくは折曲げた時に応力を受けた箇所で透明性が低下する、いわゆる衝撃白化現象を生じるという欠点を有しており、成形品の用途によっては商品価値を著しく損う。

本発明者らはエチレン・プロピレンブロック共重合体の優れた物性を保持しながら上記欠点を改良するため研究を行った結果、ある種のエ

チレン・プロピレンブロック共重合体とエチレン重合体からなる組成物がかかる要求物性を満足させ得ることを見出し本発明に至った。

本発明におけるある種のエチレン・プロピレンブロック共重合体(A)とは、プロピレンとエチレンとの共重合体であり、エチレンの含有量が0.5～2.5重量%、好ましくは0.5～2.0重量%である第1セグメントと、プロピレンとエチレンとの共重合体であり、エチレンの含有量が1.5～3.5重量%、又は6.5～9.0重量%である第2セグメントからなるか、あるいはこれらのセグメントの複数回のくりかえしからなり、第2セグメントの割合が1.0～2.5重量%、好ましくは1.0～2.0重量%であるものをいう。

第一セグメントのエチレン含有量が0.5～2.5重量%、好ましくは0.5～2.0重量%であるかぎり、第一セグメントはエチレン含有量が実質的に0の部分とエチレン含有量が6重量%以下のプロピレンとエチレンの共重合体の部分より構成されていてもさしつかえない。

- 3 -

とした時、 $0.70 \leq B \leq 2.2$ である。

エチレン・プロピレンブロック共重合体の第1セグメント中のエチレン含有量が0.5重量%より少ない場合は本発明にいう衝撃白化現象、透明性および、光沢の改良効果が小さい。又、エチレン含有量が2.5重量%より多い場合は剛性の低下が大きく、エチレン・プロピレンブロック共重合体の壊れた特性を損う。又、第2セグメント中のエチレン含有量が1.5重量%より少いか又は9.0重量%より多い時は耐衝撃性の低下が大きく、3.5重量%から6.5重量%のあいだにある時は衝撃白化現象の改良効果が低下する。又、第2セグメントのエチレン・プロピレンブロック共重合体中に占める割合については1.0重量%より少ない場合は耐衝撃性が小さく、2.5重量%より多い場合は剛性度の低下が大きい。

エチレン重合体又はエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとの共重合体の密度および融解流れ指数については、密度が 0.93 g/cm^3 より大きいと透明性の低下が大きく、また、顔料

- 5 -

このエチレン・プロピレンブロック共重合体は一般的な製法、例えば特公昭58-25585における製造法で製造されたものであって良い。

本発明におけるエチレン重合体(B)とは、23℃に於ける密度が $0.91 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ であり、190℃での融解流れ指数が $0.5 \sim 50 \text{ g/10 min}$ であるエチレン重合体又はエチレンと炭素数3以上の α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等との共重合体であり、例えば「ハイ・ポリマーズ第20巻」(インターサイエンス)(High polymers vol. XX (Interscience))に記載されているような一般的に知られている方法によって製造される。

本発明組成物においてエチレン・プロピレンブロック共重合体(A)とエチレン重合体又はエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとの共重合体(B)の組成比は以下に示す。

Bの重量/Aの第2セグメントの重量を、B

- 4 -

添加時に色相ムラを生じる。密度が 0.91 g/cm^3 より小さいと本発明にいう耐衝撃白化性、光沢、および透明性の改良効果が小さい。

又190℃での融解流れ指数が 0.5 g/10 min より小さくなると光沢が著しく低下する。

エチレン重合体、又はエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとの共重合体(B)とエチレン・プロピレン・ブロック共重合体(A)の第2セグメントとの比(B)が0.70より小さい時は衝撃白化現象の改良効果は小さく、光沢は逆に悪化する。又、Bが2.2より大きい場合は衝撃白化現象、透明性および光沢の改良はほとんど向上せず、剛性が低下し、射出成形時にピーリング現象を生じるなど成形上好ましくない影響があらわれる。

本発明におけるエチレン・プロピレンブロック共重合体とエチレン重合体又はエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとの共重合体とを混合する方法は、スクリュ-押出機、加熱ロール、パンバリーミキサー等、通常の熔融混合法

- 6 -

に用いられる装置によって行うことができる。

また、本発明の樹脂組成物は用途に応じて劣化防止剤、耐候剤、造核剤、帯電防止剤、着色剤、充てん剤などが添加される。

本発明における測定は以下の方法による。

- エチレン・プロピレンブロック共重合体中のエチレン含有量
赤外線吸収法による。
- エチレン・プロピレンブロック共重合体の各セグメントの組成割合
差動走査熱量計による熱分析による。
- 融解流れ指数
ASTM D1238-62T に従い測定する。
- 密度
熱プレス成形された厚さ 0.5 mm のシートについて JIS K 6758-1968 に従い測定する。
- 光沢度
東芝機械株式会社製スクリュウインライン型射出成形機 (IS 80A) を用いて厚さ 1 mm の射出シートを作成し、ASTM D 53

- 7 -

目視判断する。

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲が実施例に限定されるべきものでない。

実施例 1, 2 および比較例 1, 2

n-ヘプタン中で三塩化チタンとジエチルアルミニウムクロライドを用いて第1段階で少量の水素を含むエチレンとプロピレンとの混合ガスを所定量重合させた後、水素及びエチレン、プロピレンを減圧除去する。次に、第2段階で少量の水素を含み、第1段階よりも多量のエチレンを含有するエチレンとプロピレンとの混合ガスを所定量重合させた。重合終了後、n-ブタノールを投入して融媒の失活を行い、遠心分離によりn-ヘプタンおよびそれに可溶のポリマーを除いた後、乾燥し、粉末状エチレン・プロピレンブロック共重合体を得た。このエチレン・プロピレンブロック共重合体は極限粘度 $[\eta]$ テトラリンが 2.2 dl/g であり、第1セグメント中のエチレ

- 9 -

2-58T に従い測定する。

○ 透明性

射
同上の射出シートについて ASTM D 1008 に従い測定する。

○ 落錐衝撃強度

同上の射出シートについて東洋精機株式会社製デュオン衝撃試験機を用いて測定する。先端曲率半径 $1/4 \text{ inch}$ のミサイルおよび重錘を用い、落下エネルギー水準毎の破壊率を求め、破壊率 0 の時のエネルギーで表示する。測定温度は -20°C 。

○ 衝撃白化面積

落錐衝撃強度測定と同様にして 1 kg の重錘を 10 cm の高さより落下させ、5 日後白化した部分の面積を測定する。

○ 曲げ剛性度

熱プレス成形された厚さ 1 mm シートについて、ASTM D 747-58T に従い測定する。

○ 色相ムラ

- 8 -

ン含有量は 1.0 重量%、第2セグメント中のエチレン含有量は 2.0 重量%、第2セグメントの全ポリマーに対する割合は 2.0 重量%であった。上記エチレン・プロピレンブロック共重合体と、 23°C での密度が 0.920 g/cm^3 、 190°C での融解流れ指数が 7 g/10 min であるエチレン重合体とを第1表に示した割合でヘンシルミキサーで混合した。この時、安定剤としてスミライザー BHT[®] とステアリ酸カルシウムおよび造核剤として p-tert-ブチル安息香酸アルミニウム塩をそれぞれ全樹脂 100 部に対し 0.2 部、0.2 部、および 0.8 部を添加した。

上記混合物をスクリュウ型押出機を用いて溶融混練およびペレット化を行い物性試験に供した。結果を第1表に示す。

- 10 -

第 1 表

	混合割合 (重量部)	光沢度	透 明 性		衝撃白化面積	落錐衝撃強度	曲げ剛性度
			光線透過率	値			
	エチレン・プロピレンブロック共重合体	エチレン重合体	%	%	m ²	kg・cm	kg/cm
実施例 1	85	15	89	79	72	68	8000
	20	80	95	78	65	75	7500
比較例 1	100	0	88	91	152	40	10000
	65	85	93	75	60	70	6800

第 2 表

	第1セグメント中のエチレン含有量	光沢度	透 明 性		衝撃白化面積	落錐衝撃強度	曲げ剛性度
			光線透過率	値			
	重量%	%	%	%	m ²	kg・cm	kg/cm
実施例 8	1.0	94	83	68	85	87	7500
	0	82	80	75	110	85	9400
比較例 8	4	102	84	58	50	106	6100

実施例 8 および比較例 8, 4

実施例 1, 2 と同様にして極限粘度

[η] $\frac{1.85}{\text{ml}}$ が 2.4 dl/g であり、第 1 セグメント中のエチレン含有量を減じたエチレン・プロピレンブロック共重合体を得た。第 2 セグメントの割合は 15 重量%であり、第 2 セグメント中のエチレン含有量は 30 重量%である。

上記のエチレン・プロピレンブロック共重合体 80 部と実施例 1, 2 に示すエチレン重合体 15 部を実施例 1, 2 の方法によりペレット化し物性試験に供した。

結果を第 2 表に示す。

実施例 4, 5 および比較例 5 ~ 7

実施例 1, 2 と同様にして極限粘度

[η] $\frac{1.85}{\text{ml}}$ が 2.2 dl/g であり、第 2 セグメント中のエチレン含有量を減じたエチレン・プロピレンブロック共重合体を得た。第 1 セグメント中のエチレン含有量は 1 重量%であり、第 2 セグメントの割合は 15 重量%である。

上記のエチレン・プロピレンブロック共重合体 85 部と実施例 1, 2 に示すエチレン重合体 15 部を実施例 1, 2 の方法によりペレット化し、物性試験に供した。

結果を第 3 表に示す。

- 91 -

第 8 表

	第2セグメント中のエチレン含有量	光沢度	透 明 性		衝撃白化面積	落球衝撃強度	曲げ耐性度
			光線透過率	雲 価			
	重量%	%	%	%	mm ²	kg・cm	kg/cd
実施例4 5	80	95	82	62	87	79	8100
	70	91	84	61	75	76	8600
比較例5 6 7	8	98	86	58	23	0	9600
	50	92	81	82	127	85	7800
	95	88	88	72	31	18	9800

実施例 6, 7 および比較例 8, 9

実施例 8 に示したエチレン・プロピレンブロック共重合体 85 重と第 4 表に示すエチレン重合体 15 部を実施例 1, 2 に示す方法によりペレット化し着色剤として大日本インキ化学工業(株)製 DAIKEN[®] ブルー DPCN-2108 を 0.5% 添加し物性試験に供した。結果を第 4 表に示す。

- 16 -

- 11 -

第 4 表

	エチレン重合体の密度	エチレン重合体の溶解性	光沢度	透 明 性		色相ムラ	衝撃白化面積	落球衝撃強度	曲げ耐性度
				光線透過率	雲 価				
	g/cd	g/10min	%	%	%		mm ²	kg・cm	kg/cd
実施例 6 7	0.920	7	94	88	63	なし	85	87	7500
	0.925	2	93	81	64	なし	84	88	7400
比較例 8 9	0.921	0.3	65	82	75	なし	90	92	7600
	0.965	6	95	66	91	あり	76	82	9700

実施例 8 および比較例 10, 11

実施例 1, 2 と同様にして極限粘度 $[\eta] \frac{1}{2}$ リンが 2.2 dl/g であり第 2 セグメントの割合を変えたエチレン・プロピレンブロック共重合体を得た。第 1 セグメント中のエチレン含有量は 1 重量% であり、第 2 セグメント中のエチレン含有量は 80 重量% である。

上記のエチレン・プロピレンブロック共重合体と、実施例 1, 2 に示すエチレン重合体を R = 1.5 になるような割合で混合し、実施例 1, 2 の方法によりペレット化し物性試験に供した。

結果を第 5 表に示す。

- 18 -

第 5 表

	第2セグメント の 割 合	光沢度			衝撃白化 面積	落種衝撃 強度	曲げ剛性度
			光線透 過率	曇 価			
	重 量 %	%	%	%	mm ²	kg . cm	kg / cm
実施例 8	13	96	83	65	68	75	7600
比較例0 11	7	98	84	62	70	4	8700
	35	92	83	67	65	98	4600

- 19 完 -